THEORETISCHE BEHANDLUNG DER ERSCHEINUNGEN IN VERDÜNNTEN GASEN

VON

BERNHARD BAULE

AUS HANN.-MÜNDEN

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT IN GÖTTINGEN

ANGENOMMENE

INAUGURAL-DISSERTATION

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

GÖTTINGEN 1914

LEIPZIG

JOHANN AMBROSIUS BARTH

1914

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1914.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. D. Hilbert.

Die Arbeit erscheint in den „Annalen der Physik“ 1914.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhaltsangabe: Einleitung p. 3—6. — Abschnitt I: Der Temperatursprung p. 7—20. — Abschnitt II: Die Gleitung p. 20 bis 25. — Abschnitt III: Molekulare Wärmeleitung in starkverdünnten Gasen p. 26—32. — Abschnitt IV: Innere Reibung in stark verdünnten Gasen p. 32—34.

Einleitung.

Von den in verdünnten Gasen auftretenden Erscheinungen, die im folgenden mathematisch behandelt werden sollen, sollen uns zunächst der Temperatursprung und die Gleitung beschäftigen.

Hält man zwei einander gegenüberstehende ebene Platten auf verschiedener Temperatur, so stellt sich im Innern des Gases zwischen jenen Ebenen ein stetiger, linearer Temperaturverlauf her, und in unmittelbarer Nähe der festen Wände hat das Gas dieselbe Temperatur wie diese selbst. Das gilt jedoch nur, wenn das Gas unverdünnt ist. Ist das Gas zwischen den Platten verdünnt, so tritt an den Wänden eine Unstetigkeit im Temperaturverlauf, ein sogenannter „Temperatursprung" auf, der um so größer ist, je stärker das Gas verdünnt ist.

Eine ganz ähnliche Erscheinung in verdünnten Gasen ist die des „Gleitens". Hat man wiederum zwei parallele ebene Platten, die auf verschiedener Geschwindigkeit gehalten werden, so ist, sofern das Gas zwischen den Platten unverdünnt ist, der Verlauf der sichtbaren Geschwindigkeit zwischen den Platten stetig und linear. Ist das Gas jedoch verdünnt, so tritt an den Wänden ein Geschwindigkeitssprung, die sogenannte „Gleitung" auf, deren Größe wie die des Temperatursprunges umgekehrt proportional dem Gasdruck ist.

Eine molekulartheoretische Behandlung des Temperatursprunges versuchte zuerst v. Smoluchowski, und zwar auf

zwei verschiedenen Wegen. In seiner ersten Arbeit[1]) legt er seinen Berechnungen die unvollkommenen Boltzmannschen Annahmen zugrunde, in denen die Temperatur als eine „Eigenschaft" der Moleküle angesehen wird, die mit ihrer Geschwindigkeit nichts zu tun hat. Die Menge, die jedes Molekül von dieser Eigenschaft besitzt, richtet sich nach dem Ort seines letzten Zusammenstoßes. Für die Moleküle, die ihren letzten Zusammenstoß an der Wand erfahren haben, macht v. Smoluchowski eine besondere Annahme. Es soll ihre Temperatur

$$\vartheta' = \beta(\vartheta - T_0) + T_0 \tag{1}$$

sein, wenn ϑ die mittlere Temperatur der auf die feste Wand zufliegenden Moleküle, T_0 die Temperatur der Wand und β eine von der physikalischen Beschaffenheit des Gases und der Wand abhängige Konstante bedeutet. Unter Benutzung dieser Annahmen und des Begriffes der mittleren freien Weglänge stellt v. Smoluchowski für den Temperaturverlauf im Innern des Gases eine Integralgleichung auf, deren Lösung er annähert.

In einer zweiten Behandlung[2]) desselben Problems benutzt v. Smoluchowski andere Annahmen. Für die von der festen Wand zurückgeworfenen Moleküle nimmt er an, daß die Wand teils vollkommen absorbierend (Bruchteil f) und teils vollkommen reflektierend (Bruchteil $1-f$) für die Gasmoleküle sei. Die Temperatur ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle. Diese Annahmen liefern für die Temperatur der von der Wand fortfliegenden Moleküle in der obigen Schreibweise:

$$\vartheta' = (1-f)(\vartheta - T_0) + T_0,$$

also einen ganz entsprechenden Ausdruck. Unter Anwendung des Maxwellschen Kraftgesetzes von der 5. Potenz für die Wirkung der Gasmoleküle aufeinander berechnet v. Smoluchowski den Temperaturverlauf im Innern des Gases und damit den Temperatursprung.

Die Resultate aus beiden Berechnungen v. Smoluchowskis stimmen insofern mit der Erfahrung überein, als sich ein dem Temperaturgradienten direkt, dem Druck aber umgekehrt pro-

---

1) M. v. Smoluchowski, Wien. Akad. Ber. **107.**
2) M. v. Smoluchowski, Wien. Akad. Ber. **108.**

portionaler Temperatursprung ergibt. An eine genaue quantitative Nachprüfung der Resultate durch die Experimente ist nicht zu denken, da die Konstante β bzw. f rein phänomenologischen Charakter hat. Sie kann nur durch den Versuch selbst bestimmt werden.

Die Gleitung haben zuerst Kundt und Warburg theoretisch behandelt.[1]) Auch sie bedienen sich wie Smoluchowski in seiner ersten Arbeit der rohen Boltzmannschen Annahmen. Die sichtbare Geschwindigkeit wird als eine Eigenschaft der Moleküle angesehen, die ihnen bei jedem Zusammenstoß in einer gewissen, vom Ort des Zusammenstoßes abhängigen Menge zuerteilt wird. Für die sichtbare Geschwindigkeit der Moleküle, die ihren letzten Zusammenstoß an der festen Wand erlitten haben, wird die Annahme gemacht:

$$v' = \beta(v - v_0) + v_0\,, \tag{2}$$

worin v' die sichtbare Geschwindigkeit der von der Wand fortfliegenden Moleküle, v die der auf die Wand anfliegenden, v_0 die Geschwindigkeit der Wand und β eine für den festen Körper und das Gas charakteristische Konstante ist. Die Berechnung der Gleitung geschieht dann auf demselben oben angedeuteten Wege, den v. Smoluchowski zur Berechnung des Temperatursprunges geht.

Auch das zweite von Smoluchowski zur Berechnung des Temperatursprunges benutzte strengere Verfahren läßt sich zur theoretischen Behandlung der Gleitung benutzen. Beide Theorien ergeben, daß die Gleitung wie der Temperatursprung umgekehrt proportional dem Druck und direkt proportional dem Gradienten ist, was auch die Erfahrung gelehrt hat. Eine quantitative Prüfung der Theorie durch die Versuche ist indessen auch hier aus den oben angeführten Gründen nicht möglich. Den Konstanten β bzw. f fehlt jede molekulartheoretische Bedeutung.

v. Smoluchowski ist der Ansicht, daß die Konstante in seinem für die Behandlung des Temperatursprunges gemachten Ansatz zahlenmäßig gleich sein müsse der in dem entsprechenden Gleitungsansatz auftretenden. Man könne,

---

1) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 155.

meint v. Smoluchowski, doch nicht gut einen für thermische und mechanische Vorgänge verschiedenen Zahlenwert jener Konstanten annehmen. Kinetisch begründet ist diese Ansicht nicht, die Experimente lassen sie aber auf den ersten Blick wahrscheinlich erscheinen.

Führt man diese Vermutung v. Smoluchowskis als Annahme ein, so liefert die Theorie eine sehr einfache Beziehung zwischen der Gleitung und dem Temperatursprung. Es folgt nämlich

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{8}{15},$$

wenn δ die Gleitung und γ der Temperatursprung beim Gradienten „eins“ ist.

Diese Beziehung nachzuprüfen machte sich Timiriazeff zur Aufgabe, indem er für dieselben Gase, für die Lasareff den Temperatursprung gemessen hatte, am selben Metall die Gleitung bestimmte. Timiriazeff fand sie innerhalb der Beobachtungsfehler bestätigt bei Luft und Kohlensäure, seine Wasserstoffmessung lieferte jedoch einen gänzlich abweichenden Wert. Timiriazeff ist indessen von der Richtigkeit des aus Smoluchowskis Theorie folgenden Satzes so sehr überzeugt, daß er sein Wasserstoffexperiment verwirft mit der Begründung, daß der in käuflichen Stahlzylindern aufbewahrte Wasserstoff wohl verunreinigt gewesen sei. Wir werden später erkennen, daß jenes Wasserstoffexperiment vollkommen einwandfrei, die Beziehung $\delta/\gamma = 8/15$ aber unrichtig ist.

Annahmen, wie sie von Smoluchowski und Kundt und Warburg zur theoretischen Behandlung gemacht worden sind, sind vom molekulartheoretischen Standpunkt sehr unbefriedigend; gehen sie doch in keiner Weise auf den molekularen Bau des festen Körpers ein. Es soll im folgenden versucht werden, unter ganz bestimmten, der Molekulartheorie entsprechenden Annahmen über die Struktur und die innere Bewegung des festen Körpers etwas Bestimmtes über die Vorgänge an der Wand und die Größe des Temperatursprunges und der Gleitung zu erfahren.

I. Der Temperatursprung.

Der feste Körper soll vorgestellt werden als ein schwingendes kubisches Raumgitter. Seine Moleküle bzw. Atome schwingen um die Raumgitterpunkte als Ruhelage mit einer mittleren kinetischen Energie, die wir die „Temperatur" des festen Körpers nennen. Durch Energiezufuhr von außen wird dafür gesorgt, daß diese mittlere kinetische Energie stets dieselbe bleibt.

Auf dieses schwingende Gittersystem fliegt nun ein Molekülschwarm mit einer gewissen mittleren Geschwindigkeit an. Welches ist dann die mittlere kinetische Energie der von dem festen Körper in den Gasraum zurückgeschickten Moleküle? Manche Moleküle werden einmal, manche zweimal, manche öfter mit einem Molekül des festen Körpers zusammenrennen, ehe sie in den Gasraum zurückkehren, ja, manche Moleküle werden in das Innere des festen Körpers eindringen und erst, nachdem sie lange Zeit zwischen seinen Molekülen hin und her geworfen sind, das Freie wiederfinden. Es ist also zunächst zu untersuchen, welche mittlere kinetische Energie die einmal, zweimal und allgemein die n-mal mit einem Molekül des festen Körpers zusammengestoßenen Gasmoleküle besitzen. Diese Frage läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Moleküle vollkommen elastische Kugeln sind, mit Hilfe der Stoßgesetze ohne Schwierigkeit beantworten.

Bezeichnen wir die Masse eines Wandmoleküles mit m^*, seine Geschwindigkeitskomponenten im Augenblicke des Zusammenstoßes mit einem Gasmolekül mit ξ^*, η^*, ζ^* und entsprechend die Masse und Geschwindigkeit des Gasmoleküles mit m, ξ, η, ζ, so sind die Geschwindigkeitskomponenten des Gasmoleküles unmittelbar nach dem Zusammenstoß

$$(3) \qquad \begin{cases} \xi' = \xi - \dfrac{2\,m^*}{m + m^*}\, l \cdot W, \\ \eta' = \eta - \dfrac{2\,m^*}{m + m^*}\, m \cdot W, \\ \zeta' = \zeta - \dfrac{2\,m^*}{m + m^*}\, n \cdot W, \end{cases}$$

wenn l, m, n die Richtungskosinusse der Stoßlinie im Augenblicke des Zusammenstoßes sind, und

$$W = l(\xi - \xi^*) + m(\eta - \eta^*) + n(\eta - \eta^*)$$

ist.

Wählen wir die Richtung der Relativgeschwindigkeit der beiden Moleküle gegeneinander als ξ-Achse, so gilt:

$$\eta - \eta^* = 0\,, \quad \zeta - \zeta^* = 0$$

und

$$W = l \cdot (\xi - \xi^*)\,,$$

weiter ist, wenn wir die absoluten Geschwindigkeiten der beiden Moleküle mit c und c^* bezeichnen,

$$(\xi - \xi^*)^2 = c^2 + c^{*2} - 2\,c \cdot c^* \cos\chi$$

und

$$\xi \cdot (\xi - \xi^*) = c^2 - c \cdot c^* \cos\chi\,,$$

wenn χ den Winkel bedeutet, den c und c^* einschließen.

Führt man noch statt der l, m, n Eulersche Koordinaten ein, indem man setzt:

$$l = \cos\varphi\,,$$
$$m = \sin\varphi\cos\psi\,,$$
$$n = \sin\varphi\sin\psi$$

und bildet man dann für $c'^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2$ das Mittel, indem man die Richtung der Stoßlinie einerseits über die Halbkugel sich ändern läßt, dem Winkel χ anderseits alle Werte zwischen 0 und 2π gibt, so folgt für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der einmal mit einem Wandmolekül zusammengerannten Gasmoleküle

$$c'^2 = \frac{m^2 + m^{*2}}{(m^2 + m^*)^2}\,c^2 + \frac{2\,m^{*2}}{(m + m^*)^2}\,c^{*2}\,. \tag{4}$$

Haben die mit dem Wandmolekül zusammenrennenden Gasmoleküle nicht alle dieselbe Geschwindigkeit, wie vorausgesetzt war, sondern besitzen sie eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $F_{(c)}$, so gilt die obige Gleichung ungeändert, da alle Größen außer c^2 von c unabhängig sind und bei einer Mittelwertbildung über alle c unberührt bleiben. Es bedeutet dann nur c^2 das „mittlere“ Geschwindigkeitsquadrat der auffliegenden Gasmoleküle. Das gleiche gilt von dem c^{*2}, wenn man die Einschränkung fallen läßt, daß das Wandmolekül bei allen Zusammenstößen mit den Gasmolekülen dieselbe Geschwindigkeit c^* hat.

Multiplizieren wir beide Seiten der Gleichung (4) mit $m/2$, so ergibt sich für die mittlere kinetische Energie ε' aller nach einmaligem Zusammenstoß mit einem Wandmolekül zurückgeworfenen Gasmoleküle

$$(4') \qquad \begin{cases} \varepsilon' = \dfrac{m^2 + m^{*2}}{(m + m^*)^2}\,\varepsilon + \dfrac{2\,m\,m^*}{(m + m^*)^2}\,\varepsilon^*, \\ \varepsilon' = \alpha\,\varepsilon + (1 - \alpha)\,\varepsilon^*, \end{cases}$$

wenn ε die kinetische Energie der auffliegenden Moleküle und ε^* die mittlere kinetische Energie der Wandmoleküle bedeutet, und wenn

$$\alpha = \frac{m^2 + m^{*2}}{(m + m^*)^2} \text{ gesetzt wird.}$$

Stößt ein mit der kinetischen Energie ε ankommendes Gasmolekül zweimal hintereinander mit einem Wandmolekül von der kinetischen Energie ε^* zusammen, so ist seine kinetische Energie nach jenem bei den Stößen

$$\begin{aligned} \varepsilon'' &= \alpha \cdot \varepsilon' + (1 - \alpha)\,\varepsilon^* \\ &= \alpha^2 \cdot \varepsilon + (1 - \alpha^2)\,\varepsilon^*. \end{aligned}$$

Allgemein ist die kinetische Energie eines n-mal mit einem Wandmolekül zusammengerannten Gasmoleküles

$$(4'') \qquad \varepsilon^{(n)} = \alpha^n \cdot \varepsilon + (1 - \alpha^n)\,\varepsilon^*.$$

Es ist nunmehr unsere Aufgabe zu erörtern, wieviel von den auf das schwingende Raumgitter auffliegenden Gasmolekülen nach einmaligem, wieviel nach zweimaligem und allgemein wieviel nach n-maligem Anprall in den Gasraum zurückgeworfen werden.

Werden von n auf das Gitter auffallenden Molekülen n' nach einmaligem, n'' nach zweimaligem und allgemein $n^{(n)}$ nach n-maligem Zusammenstoß mit einem Wandmolekül zurückgeworfen, so ist die mittlere kinetische Energie aller von dem festen Körper fortfliegenden Moleküle

$$E' = \frac{n'\,\varepsilon' + n''\,\varepsilon'' + \ldots}{n' + n'' + \ldots} = \frac{\Sigma\, n^{(n)}\,\varepsilon^{(n)}}{\Sigma\, n^{(n)}}$$

und das ist nach (4'')

$$(5) \qquad = \frac{\Sigma\, \alpha^n \cdot n^{(n)}}{\Sigma\, n^{(n)}}\,(\varepsilon - \varepsilon^*) + \varepsilon^*.$$

Vergleichen wir dieses Resultat mit der Smoluchowskischen Annahme (1), so erkennen wir, daß sich jene Annahme als eine Folge des für den festen Körper angenommenen Raumgitters darstellt. Die bei Smoluchowski bedeutungslose Konstante hat eine kinetische Deutung erfahren.

An eine genaue Bestimmung der $n^{(n)}$ ist mathematisch nicht zu denken. Begnügen wir uns daher mit der Näherung, die sich unter Zugrundelegung folgender Rechnungsannahme ergibt: Alle Gasmoleküle, die beim Anprall an ein Molekül des obersten Flächengitters eine in den Gasraum gerichtete Geschwindigkeitskomponente erhalten, gelten als einmal mit einem Wandmolekül zusammengestoßen, alle anderen aber als unendlich oft.

Diese Annahme muß als gerechtfertigt angesehen werden, wenn man bedenkt, daß schon nach sehr wenigen Zusammenstößen ein vollkommener Energieausgleich zwischen den verschiedenartigen Molekülen zustande kommt. Beispielsweise besitzt im Mittel ein Sauerstoffmolekül, das nur zweimal mit einem Nickelatom zusammengerannt ist, schon zu $^9/_{10}$ die Energie des Nickelatoms, während es nur noch $^1/_{10}$ von seiner früheren kinetischen Energie aufweist.

Nach dieser Annahme geht der Ausdruck $\Sigma \alpha^n \cdot n^{(n)} / \Sigma n^{(n)}$ über in $\alpha \cdot n'/n$, wenn n' die Zahl der Moleküle ist, die von den n auf den festen Körper auffallenden vom obersten Flächengitter in den Gasraum zurückgeworfen werden. Es werde

$$\frac{n'}{n} = \nu \tag{6}$$

gesetzt.

Zur Bestimmung von ν wollen wir die Moleküle des festen Körpers den Gasmolekülen gegenüber als ruhend (nicht als fest!) ansehen. Sie sind elastisch an ihre Ruhelage gebunden. Die dauernd von außen zufließende Energie hält die durch den Anprall der Gasmoleküle hervorgerufenen Veränderungen des Gitters in engen Grenzen und stellt stets das ursprüngliche Bild wieder her. Die Zahl der im obersten Flächengitter liegenden Moleküle sei N^*, dann ist der Abstand jedes Wandmoleküles von seinen benachbarten: $\mathfrak{a} = N^{*-1/2}$. $\mathfrak{a}$ ist abhängig von der Ebene, in der man den festen Körper schneidet. Weiter denken wir uns die Wandmoleküle vom

Durchmesser σ^* durch Kugeln vom Durchmesser $\sigma^* + \sigma$ ersetzt, wenn σ der Durchmesser der Gasmoleküle ist. Dann können wir den Schwarm der heranfliegenden Gasmoleküle als einen Schwarm von elastischen Punkten ansehen. Die in den Gasraum gerichtete Oberflächennormale des festen Körpers wählen wir als ξ-Achse.

Durch die Fragestellung, wieviel von den in irgend einer Richtung auf das Gitter auffallenden Punkten mit einer positiven ξ-Komponente zurückgeworfen werden, grenzen wir auf jedem Gittermolekül zwei Bereiche voneinander ab. Alle in dem einen Gebiet auftreffenden Gasmoleküle werden mit positiver, alle im anderen auffallenden mit negativer ξ-Komponente zurückgeworfen. Die Grenzkurve beider Gebiete ist durch die Stoßgesetze (3) und $\xi' = 0$ gegeben. In ihrer Gleichung treten als Parameter auf die Massen m, m^* und die Richtung α der ankommenden Moleküle gegen die ξ-Achse. Die Größe der Projektion der von jener Kurve umschlossenen Fläche auf eine zur Geschwindigkeitsrichtung der Gasmoleküle senkrechte Ebene ist proportional der Zahl der mit positiver ξ-Komponente zurückgeworfenen Moleküle. Der Bestimmung dieser Projektion auf dem angedeuteten, nächstliegenden Wege stellen sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Sie gelingt aber durch folgende einfache Überlegung: Angenommen, es wäre die Richtungsverteilung der Moleküle *nach* dem Stoß bekannt für die in der ξ-Richtung ankommenden Moleküle (d. h. für $\alpha = 0$). Es sei also für diese Moleküle $n_{\sigma_0} \cdot f(\alpha_0')\, d\,k$ die Anzahl der Moleküle, die nach dem Stoß in einem durch das Flächenelement $d\,k$ charakterisierten Kegel fliegen. Projizieren wir nun das Richtungsbündel $f(\alpha_0')$ auf eine zur ξ-Achse parallele Ebene, so erkennt man leicht, daß dann von den unter einem Winkel α gegen die ξ-Richtung ankommenden Molekülen

$$(7) \qquad n_\alpha' = n_\alpha \cdot \left\{ \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2-\alpha} f(\alpha_0') \sin \alpha_0'\, d\,\alpha_0' + \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2-\alpha} f(\alpha_0') \sin \alpha_0'\, d\,\alpha_0' \right\}$$

mit einer positiven ξ-Komponente zurückgeworfen werden. Die Berechnung dieser Integrale wird ermöglicht, wenn man statt der Richtung α_0' der Moleküle nach dem Zusammenstoß den

Winkel φ als neue Variable einführt, den die Zentrilinie im Augenblicke des Zusammenstoßes mit der Geschwindigkeitsrichtung der Moleküle vor dem Zusammenstoß bildet. Aus den Stoßgesetzen (3) folgt

$$\text{(8)} \qquad \operatorname{tg} \alpha_0' = \frac{2M \sin\varphi \cos\varphi}{1 - 2M\cos^2\varphi}$$

worin $M = \dfrac{m^*}{m + m^*}$ zu setzen ist.

Drückt man φ durch α_0' aus, so gilt:

$$\text{(9)} \qquad \begin{cases} \cos^2\varphi = \dfrac{1}{2M}\Big\{1 + (M-1)\cos^2\alpha_0' \\ \qquad\qquad - \cos\alpha_0' \sqrt{(M-1)^2\cos^2\alpha_0' + 2M - 1}\Big\}. \end{cases}$$

Die Moleküle, die nach dem Stoß unter einem Winkel α_0' gegen die alte Geschwindigkeitsrichtung fliegen, müssen in einer durch (9) gegebenen Breite auf das Wandmolekül aufgefallen sein. In einer Breite zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ fallen nun von den n_a Molekülen $n_a \cdot 2\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi$ auf.

Es wird somit nach (7)

$$n_a = \frac{n_a}{2} \cdot \left\{ \int_0^{\varphi_1(\alpha_0 = \pi/2 + \alpha)} 2 \cdot \sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi + \int_0^{\varphi_2(\alpha_0' = \pi/2 - \alpha)} 2 \cdot \sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi \right\}$$

$$= -\frac{n_a}{2} \cdot \left\{ \Big| \cos^2\varphi \Big|_0^{\varphi_1} + \Big| \cos^2\varphi \Big|_0^{\varphi_2} \right\}.$$

Nun ist nach (9)

$$\cos^2\varphi_1 = \frac{1}{2M}\Big\{1 + (M-1)\sin^2\alpha - \sin\alpha\sqrt{(M-1)^2\sin^2\alpha + 2M - 1}\Big\},$$

$$\cos^2\varphi_2 = \frac{1}{2M}\Big\{1 + (M-1)\sin^2\alpha + \sin\alpha\sqrt{(M-1)^2\sin^2\alpha + 2M - 1}\Big\}.$$

Somit wird

$$\text{(10)} \qquad n_a' = n_a \cdot \left\{1 - \frac{1}{2M}\Big[1 + (M-1)\sin^2\alpha\Big]\right\}.$$

Es ist demnach die Fläche, die jedes Wandmolekül dem in der Richtung α ankommenden Molekülschwarm zum Rückstoß mit positiver ξ-Komponente darbietet, in ihrer Projektion:

$$\text{(11)} \qquad \begin{cases} F(\alpha) = \left(\dfrac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \pi \cdot \dfrac{n_{a'}}{n_a} \\ \qquad\quad = \left(\dfrac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \pi \cdot \left\{1 - \dfrac{1}{2M}\Big[1 + (M-1)\sin^2\alpha\Big]\right\}. \end{cases}$$

In der Flächeneinheit des Gitters liegen nun N^* Moleküle, die Flächeneinheit bietet also für einen Rückstoß mit positiver ξ-Komponente eine Fläche $N^* \cdot F(\alpha)$ dar; die Einheit selbst erscheint den unter einem Winkel α gegen die ξ-Achse ankommenden Molekülen gleich $\frac{1}{\cos \alpha}$. Es ist demnach

$$n_\alpha' = \frac{n_\alpha \cdot N^* \cdot F(\alpha)}{\cos \alpha}.$$

Das gilt jedoch nicht für jedes α von 0 bis $\pi/2$, sondern nur so lange, als nicht die jedem Molekül benachbarten Moleküle einen Teil der Fläche beschatten. Von einem gewissen Winkel $\alpha = \alpha_1$ ab tritt eine Schattenwirkung der Nachbarmoleküle in die Erscheinung, die bei wachsendem α zunimmt. Eine kleine geometrische Überlegung zeigt, daß man vom Winkel $\alpha = \arccos(\sigma + \sigma^*/2\mathfrak{a})$ den Schatten $S(\alpha)$ in $F(\alpha)$ in Rechnung zu setzen hat, und zwar ist

$$S(\alpha) = \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 (\delta - \sin \delta \cos \delta) \tag{12}$$

wenn $\cos \delta = (2\mathfrak{a}/\sigma + \sigma^*) \cos \alpha$ ist.

Das gilt zunächst nur für die Haupt- und Diagonalrichtungen des Gitters. Für die Hauptrichtungen ist $\mathfrak{a} = N^{*-1/2}$, für die Diagonalrichtungen gleich $N^{*-1/2} \cdot \sqrt{2}$. Wir begehen jedoch nur eine für die Praxis bedeutungslose Vernachlässigung, wenn wir mit einer in allen Richtungen gleichen, durch die Formel (12) gegebenen Schattenwirkung rechnen. Schließlich haben wir es hierbei ja auch nur mit einer Mittelwertbildung zu tun, für die weniger die genauen und speziellen Richtungen der benachbarten Wandmoleküle in Frage kommen, als vielmehr die von Molekülen freien und besetzten Gebiete der Oberfläche.

Vorausgesetzt, daß die auf das Raumgitter anfliegenden Gasmoleküle gleichmäßig auf alle Richtungen der Halbkugel verteilt sind, ist

$$n_\alpha = n \cdot \sin \alpha \, d\alpha,$$

wenn n die Gesamtzahl der auf die Wand zufliegenden Moleküle ist. Es wird somit

$$n' = n \cdot \left\{ \int_0^{\alpha_1} N^* \cdot \frac{F(\alpha)}{\cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha + \int_{\alpha_1}^{\pi/2} N^* \frac{(F(\alpha) - S(\alpha))}{\cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha \right\}.$$

Setzt man hierin die für $F(\alpha)$ und $S(\alpha)$ gefundenen Werte ein, so liefert die Auswertung der Integrale

$$n' = n \cdot N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \frac{\pi}{2} \left\{1 + \lg 2 - \frac{1}{2M} + \lg \frac{2a}{\sigma^* + \sigma}\right\}$$

und es ist demnach nach (6)

$$\nu = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{a^2} \left\{\frac{m^* - m}{2m^*} + \lg \left(\frac{4a}{\sigma + \sigma^*}\right)\right\}. \tag{13}$$

Nunmehr sind wir in der Lage, den Temperatursprung direkt zu bestimmen. Nach den Vorstellungen, die wir uns von dem festen Körper machten und den Annahmen, die wir zur Vereinfachung der Rechnung einführten, haben wir in die Nähe der Wand drei verschiedene Molekülgruppen mit drei verschiedenen mittleren Geschwindigkeiten zu unterscheiden. Die eine bewegt sich auf das Gitter zu, während die beiden anderen sich von ihm entfernen; und zwar haben alle Moleküle der einen dieser beiden letzteren Gruppen unendlich viele Zusammenstöße mit den Molekülen des festen Körpers erfahren, alle Moleküle der anderen dagegen nur einen.

Der sich auf die feste Wand hinbewegende Molekülschwarm hat in einiger Entfernung von ihr eine Geschwindigkeitsverteilung $F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)$, wie sie sich in der von Hilbert[1]) streng begründeten, auf den Stoßgesetzen fußenden Gastheorie ergibt. Die dort aufgestellte Integralgleichung hat in zweiter Näherung, wenn man das Gas als ruhend, d. h. $u = v = w = 0$ voraussetzt, die Lösung:

$$\left\{\begin{array}{l} F(\xi, \eta, \zeta\, p_1 \ldots p_n) \\ \qquad = A \cdot e^{-B\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right]} \cdot \left\{\frac{1}{\lambda} + \Phi(\xi \ldots p_n) \frac{1}{h^2} \frac{\partial h}{\partial x}\right\}, \end{array}\right. \tag{14}$$

worin $p_1 \ldots p_n$ die inneren Impulskomponenten, $U = \alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + \ldots \alpha_u p_n^2$ ihre kinetische Energie, λ die mittlere freie Weglänge, h das mittlere Geschwindigkeitsquadrat und Φ eine in ξ ungerade Funktion der Geschwindigkeiten und inneren Impulse bedeutet. Die Konstanten sind durch die

1) D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen, Kap. XXII.

Zahl N der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat h bestimmt. Es ist:

$$(15)\qquad \begin{cases} A = N \cdot \left(\frac{3}{h}\right)^{\frac{n+3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \ldots \alpha_n}}{m^{n/2} \cdot (2/\pi)^{3/2}}, \\ B = \frac{3}{m \cdot h}. \end{cases}$$

Zwischen der absoluten Temperatur T und dem h besteht die Beziehung:

$$(16)\qquad T = \frac{m}{3k} h = \frac{M}{3R} \cdot h,$$

wenn k die universelle Plancksche Konstante, R die Gaskonstante und M das Molekulargewicht ist.

Die durch die obigen Formeln charakterisierte Geschwindigkeitsverteilung gilt streng nur für das Innere des Gases in hinreichender Entfernung von den Grenzwänden. In unmittelbarer Nähe der Wände kann die Verteilungsfunktion keine volle Gültigkeit mehr haben, da die sich von ihr fortbewegenden Moleküle ihre letzten Zusammenstöße nicht mit gleichartigen Molekülen erlitten haben, wie das die Ableitung der obigen Verteilungsfunktion verlangt. Es werden also in erster Linie die von der Wand fortfliegenden ($\xi < 0$) Moleküle dem obigen Gesetz nicht gehorchen, und erst in zweiter Linie wird auch die Geschwindigkeitsverteilung der auf die Wand zufliegenden Moleküle durch Zusammenstöße mit jenen eine Änderung erfahren. Diese Modifikation zweiter Ordnung soll unberücksichtigt bleiben, und es soll für die an die Wand heranfliegenden Moleküle die Verteilungsfunktion, wie sie im Innern gilt, als bis in die unmittelbare Nähe der Wand bestehend angesehen werden.

Die Geschwindigkeitsverteilung der von dem festen Körper fortfliegenden Moleküle ist eine ganz andere. Wir haben hier zwei Gruppen zu unterscheiden. Die Moleküle, die unendlich viele Zusammenstöße mit Molekülen des festen Körpers erfahren haben, besitzen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung mit einer der Temperatur der Wand entsprechenden mittleren Geschwindigkeit. Die einmal mit einem Wandmolekül zusammengestoßenen Moleküle besitzen ebenfalls noch

in höherer als erster Näherung eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, da ihr letzter Zusammenstoß mit Molekülen erfolgte, die eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besaßen. Die Verteilungsfunktionen der beiden von der Wand fortwandernden Gruppen lauten also:

$$(17)\qquad \begin{cases} F^*(\xi, \eta, \zeta, p_1 \cdots p_n) = A^* \cdot e^{-B^*\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]}, \\ F'(\xi, \eta, \zeta, p_1 \cdots p_n) = A' \cdot e^{-B'\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]}, \end{cases}$$

worin die Konstanten A^*, A', B^*, B' wiederum wie oben durch die Anzahl der zu der betreffenden Gruppe gehörigen Moleküle in der Raumeinheit, $\mathfrak{N}^*$ und $\mathfrak{N}'$, und durch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, h^* und h', gegeben sind.

Da die mittlere kinetische Energie der Moleküle $\varepsilon = (m/2)\,h$ ist, so folgt aus dem früher für ε' gefundenen Ergebnis (4')

$$(18)\qquad h' = \alpha \cdot h + (1-\alpha)\,h^*,$$

worin $\alpha = \dfrac{m^2 + m^{*2}}{(m+m^*)^2}$ ist.

Der Temperatursprung ist $T^* - T$, wenn wir mit T^* die Temperatur der Wand und mit T die Temperatur des Gases in unmittelbarer Nähe der Wand bezeichnen. Durch h, h^*, h' und $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{N}^*$, $\mathfrak{N}'$ ausgedrückt ist nach (16)

$$T = \frac{m}{3k}\left\{\frac{\mathfrak{N}\,h + \mathfrak{N}^*\,h^* + \mathfrak{N}'\,h'}{\mathfrak{N} + \mathfrak{N}^* + \mathfrak{N}'}\right\},$$

und

$$(19)\qquad T^* - T = \frac{m}{3k} \cdot \frac{\mathfrak{N}'\,h^* + \mathfrak{N}\,h^* - \mathfrak{N}'\,h' - \mathfrak{N}\,h}{\mathfrak{N} + \mathfrak{N}^* + \mathfrak{N}'}.$$

Setzt man $\mathfrak{N} + \mathfrak{N}^* + \mathfrak{N}' = N$ und benutzt die Beziehung (18), so wird

$$(19')\qquad T^* - T = \frac{m}{3\,k\,N}(\mathfrak{N} + \alpha \cdot \mathfrak{N})(h^* - h).$$

Es handelt sich also jetzt nur noch darum, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{N}'$ und h durch bekannte Größen auszudrücken. Das gelingt, wenn man für das Gas die beiden Voraussetzungen macht:

I. Das Gas ruht.

II. Es befindet sich in einem stationären thermischen Zustande.

Die Bedingung I verlangt, daß in der Zeiteinheit genau so viele Moleküle von links nach rechts wie in umgekehrter Richtung wandern. D. h., es muß

$$\int_{\xi<0} \xi \cdot F\, d\xi \ldots dp_n = \int_{\xi>0} \xi \cdot (F^* + F')\, d\xi \ldots dp_n$$

sein. Für das Innere des Gases außerhalb des Wirkungsbereiches der Wand muß

$$\int_{-\infty<\xi<+\infty} \xi \cdot F\, d\xi \ldots dp_n = 0$$

sein. Das geht aber nur, wenn

$$\int_{-\infty<\xi<+\infty} \xi \cdot \Phi\, d\xi \ldots dp_n = 0 \quad \text{ist.}$$

Da nun $\xi \cdot \Phi$ eine in ξ gerade Funktion ist, so folgt auch

$$\int_{\xi<0} \xi \cdot \Phi\, d\xi \ldots dp_n = 0$$

und es geht die Bedingung I über in

$$\mathfrak{N} \cdot h^{1/2} = \mathfrak{N}^* h^{*1/2} + \mathfrak{N}' h'^{1/2}. \tag{20}$$

Nun hatten wir früher gefunden, daß von allen auf den festen Körper auffliegenden Molekülen der Bruchteil ν nach einmaligem Zusammenstoß mit einem Wandmolekül zurückfliegt, während der Bruchteil $1-\nu$ erst nach häufigen Zusammenstößen den freien Gasraum wiederfindet. Demgemäß zerfällt (20) in

$$\begin{cases} \mathfrak{N}' \cdot h'^{1/2} = \nu \cdot \mathfrak{N} \cdot h^{1/2} \\ \mathfrak{N}^* h^{*1/2} = (1-\nu)\, \mathfrak{N} \cdot h^{1/2} \end{cases}. \tag{20'}$$

Die Bedingung II verlangt, daß die Energiemenge, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit irgend einer Isothermenebene befördert wird, unabhängig vom Abstande jener Isothermenebene von den Platten ist, d. h. es muß

$$\begin{aligned} &\int_{\xi<0} \xi \cdot \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) F \cdot d\xi \ldots dp_n \\ &\quad + \int_{\xi>0} \xi \cdot \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)(F^* + F')\, d\xi \ldots dp_n \\ &\quad = \int_{-\infty<\xi<+\infty} \xi \cdot \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, F\, d\xi \ldots dp_n \end{aligned}$$

sein. Die rechte Seite ist aber nun nichts anderes als die Wärmeleitfähigkeit des Gases

$$-\varkappa \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{m}{3k} \varkappa \frac{\partial h}{\partial x},$$

wobei $\varkappa$ den Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit bedeutet. Das Integral, über das erste Glied der rechten Seite erstreckt, verschwindet, da jenes Glied eine symmetrische Funktion in ξ ist. Es ist demnach

$$\int_{-\infty<\xi<+\infty} \Phi \cdot \xi \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, d\xi \ldots dp_n = -\frac{m}{3k} \varkappa \frac{\partial h}{\partial x},$$

und da der Integrand in ξ gerade ist, so folgt

$$\int_{\xi<0} \Phi \cdot \xi \cdot \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, d\xi \ldots dp_n = -\frac{m}{6k} \varkappa \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Berücksichtigt man das, so wird die Bedingung II

$$\mathfrak{N} h^{3/2} - \mathfrak{N}^* h^{*3/2} - \mathfrak{N}' h'^{3/2} = -\frac{\sqrt{6\pi}}{n+4} \frac{\varkappa}{k} \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Führt man hierin die Bedingung I ein, so liefern beide Bedingungen zusammen

$$\mathfrak{N} \cdot h^{1/2} \{(1-\nu) h^* + \nu h' - h\} = \frac{\sqrt{6\pi}}{n+4} \frac{\varkappa}{k} \frac{\partial h}{\partial x},$$

und nach (20′)

$$\mathfrak{N} \cdot h^{1/2} (1 - \alpha\nu)(h^* - h) = \frac{\sqrt{6\pi}}{(n+4)k} \varkappa \frac{\partial h}{\partial x}. \tag{21}$$

Setzen wir jetzt den sich hieraus für $h^* - h$ ergebenden Wert in den früher für den Temperatursprung $T^* - T$ gefundenen Ausdruck (19′) ein, so wird

$$T^* - T = \gamma \cdot \frac{\partial T}{\partial x},$$

wenn

$$\gamma = \frac{1}{N} \frac{\mathfrak{N} + \alpha \cdot \mathfrak{N}'}{\mathfrak{N} \sqrt{h}} \frac{1}{1 - \alpha\nu} \frac{\sqrt{6\pi}}{(n+4)k} \varkappa$$

gesetzt wird.

Nun ist nach (20′) $\mathfrak{N}'/\mathfrak{N} = \nu \sqrt{h/h'}$ und da die h proportional den absoluten Temperaturen der betreffenden Molekülgruppen, h/h', somit praktisch gleich 1 ist, so ist $\mathfrak{N}'/\mathfrak{N} = \nu$ und

$$\gamma = \frac{1}{N} \frac{1 + \alpha\nu}{1 - \alpha\nu} \frac{\sqrt{6\pi}}{(n+4)k} \frac{\varkappa}{\sqrt{h}}.$$

Führt man an Stelle von N, h, den Druck $p = \frac{1}{3} N m h$ und T ein, so folgt:

$$\gamma = \frac{1}{p} \frac{\sqrt{2\pi}}{n+4} \sqrt{\frac{MT}{R}} \frac{1+\alpha\nu}{1-\alpha\nu} \cdot \varkappa, \tag{22}$$

darin ist n die Zahl der inneren Freiheitsgrade, M das Molekulargewicht, R die Gaskonstante, p der Druck, T die absolute Temperatur, $\varkappa$ der Wärmeleitungskoeffizient und

$$\alpha \cdot \nu = \frac{m^2 + m^{*2}}{(m+m^*)^2} \cdot \left(\frac{\sigma+\sigma^*}{2}\right)^2 \left\{ \frac{m^* - m}{2\,m^*} + \ln\left(\frac{4\,\mathfrak{a}}{\sigma+\sigma^*}\right)\right\}.$$

Die Theorie lehrt, daß der Temperatursprung $T^* - T$ direkt proportional dem Temperaturgradienten und umgekehrt proportional dem Druck ist. Beides hat auch die Erfahrung gezeigt. Weiter aber sehen wir, und das ist für die Beurteilung der v. Smoluchowskischen Theorie von Wichtigkeit, daß der Temperatursprung eine Funktion des Produktes $\alpha \cdot \nu$ ist. Es ist somit verständlich, daß von Smoluchowski mit Hilfe seiner Annahmen, in denen nur *eine* unbestimmte Konstante auftritt, qualitativ richtige Resultate bekommen konnte.

Abgesehen von dem Abstande $\mathfrak{a}$ der Wandmoleküle voneinander sind alle in der für den Temperatursprung gefundenen Formel auftretenden Größen bekannt. Bestimmt man jenes $\mathfrak{a}$ aus einer Messung, so kann man mit Hilfe des gefundenen Ausdruckes (22) den Temperatursprung an der betreffenden Wand für alle Gase berechnen.

Das ist für die von Lasareff[1]) benutzten Gase geschehen. Aus der Wasserstoffmessung Lasareffs ist das $\mathfrak{a}$ bestimmt, und es ist dann der Temperatursprung für Luft und Kohlensäure berechnet. In der Tab. I sind die Zahlenwerte der in (22) vorkommenden Größen angegeben, und in Tab. II sind die für γp berechneten und beobachteten Werte aufgeführt.

Tabelle I.

	$\sigma \cdot 10^8$ cm	M	$\varkappa \cdot 10^5$ cal	α_{Ni}	ν_{Ni}	n
Wasserstoff. .	3,06	2	35	0,94	0,84	2
Luft	1,57	28,89	5,5	0,56	0,44	2
Kohlensäure .	1,62	44	4	0,52	0,41	4
Nickel . . .	1,44	58,7	$\mathfrak{a} = 4 \cdot 10^{-8}$ cm			

1) P. Lasareff, Ann. d. Phys. **37.** 1912.

Tabelle II.

	$\gamma \cdot p$ ber.	$\gamma \cdot p$ beob. (Lasareff)
Wasserstoff	$(14 \cdot 10^{-5})$	13,0 bis 14,5 $\cdot 10^{-5}$
Luft	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$	1,34 bis 1,96 $\cdot 10^{-5}$
Kohlensäure	$1{,}02 \cdot 10^{-5}$	0,80 bis 1,22 $\cdot 10^{-5}$

Der Druck p ist in Atmosphären gemessen, γ in Zentimeter.

Die Tabelle zeigt eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen. Der mittlere Abstand a der in der Oberfläche des festen Körpers wirkenden Moleküle berechnet sich zu $4 \cdot 10^{-8}$ cm. Bestimmt man den Abstand der Raumgitterpunkte des Nickels aus dem spezifischen Gewicht und dem Molekulargewicht, so findet man $a_0 = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm, eine Zahl, die der Größenordnung nach mit dem oben gefundenen a übereinstimmt, dem Betrage nach aber kleiner ist. Das war auch nicht anders zu erwarten. Ist es doch sehr wesentlich, in welcher Ebene man das Raumgitter schneidet. Abgesehen davon lassen alle Unvollkommenheiten der Oberfläche den Abstand der Wandmoleküle stets größer erscheinen, als er im idealen Falle des kubischen Raumgitters sein würde.

Es mag noch bemerkt werden, daß sich die Rechnung auch ohne die vereinfachende Annahme p. 10 und in gleicher Weise vollständig durchführen ließ. Es ist das jedoch wegen der größeren Übersichtlichkeit im vorangehenden nicht geschehen. Das Resultat ändert sich nur insoweit, als an Stelle des Produktes $\alpha \cdot \nu$ der Ausdruck $\sum \alpha^n \cdot n^{(n)} / \sum n^{(n)}$ zu stehen kommt. Es hat dies indessen weniger praktisches als prinzipielles Interesse. Für die Praxis kommt man ohne derartige Näherungsannahme, wie sie oben gemacht ist, nicht aus.

II. Die Gleitung.

Ganz ähnlich wie beim Temperatursprung liegen die Verhältnisse bei der Gleitung eines verdünnten Gases an einer festen Wand. Auch die Gleitung hat ihren Grund in dem Verhalten der von dem festen Körper fortfliegenden Moleküle.

Wir müssen uns also zunächst wieder Klarheit verschaffen über die Vorgänge an der Wand, insbesondere über den zwischen den Gas- und Wandmolekülen stattfindenden Austausch der sichtbaren Geschwindigkeit. Es kommt darauf an zu erfahren, welche sichtbare Geschwindigkeit die einmal, zweimal und allgemein die n-mal mit einem Wandmolekül zusammengerannten Gasmoleküle besitzen. Das gelingt mit Hilfe der Stoßgesetze in ganz entsprechender Weise, wie wir früher die mittlere kinetische Energie der einmal, zweimal und n-mal angestoßenen Gasmoleküle berechneten. Bezeichnen wir die sichtbare Geschwindigkeit der auffliegenden Gasmoleküle mit v, die Geschwindigkeit der Wand mit v^*, so wird die sichtbare Geschwindigkeit der einmal mit einem Wandmolekül zusammengerannten Moleküle nach dem Stoß

$$v' = \alpha' \cdot v + (1 - \alpha') v^*,$$

und allgemein

(1) $$v^{(n)} = \alpha'^n \cdot v + (1 - \alpha'^n) v^*,$$

(2) wenn $$\alpha' = \frac{m}{m + m^*}$$ gesetzt wird.

Diese Ausdrücke haben äußerlich eine große Ähnlichkeit mit den für den Energieaustausch gefundenen. Sie besitzen jedoch insofern eine wesentliche innere Verschiedenheit von jenen, als sich die Funktion $\alpha'(m/m^*)$ ganz anders verhält wie die früher auftretende, $\alpha(m/m^*)$. Während nämlich α' mit wachsendem m/m^* wächst, ist α eine bei wachsendem m/m^* fallende Funktion.

Bezeichnen wir die Zahl der nach einmaligem Anstoß ins Gas zurückgeworfenen Moleküle mit n' und allgemein die Zahl der n-mal angestoßenen Moleküle mit $n^{(n)}$, so folgt in derselben Weise wie oben für die sichtbare Geschwindigkeit aller von der Wand fortfliegenden Moleküle

$$\bar{v}' = \frac{\sum \alpha'^n n^{(n)}}{\sum n^{(n)}} (v - v^*) + v^*.$$

Wir sehen also, auch die von Kundt und Warburg zur Behandlung der Gleitung gemachte Annahme ergibt sich als eine Folge unseres Wandmodelles. Die dort auftretende Konstante hat eine Bedeutung bekommen.

Die Gleitung des Gases an der Wand ist $v^* - \bar{v}$, wenn $\bar{v}$ die sichtbare Geschwindigkeit des Gases in unmittelbarer Nähe der Wand ist. $\bar{v}$ ist das Mittel aus den sichtbaren Geschwindigkeiten der auf die Wand zufliegenden und der sich von ihr entfernenden Moleküle. Für die von dem Raumgitter, als das wir uns die Wand ja vorstellten, zurückgeworfenen Moleküle machen wir wieder zur Ermöglichung der Rechnung die Annahme, daß alle Moleküle, die bei ihrem Zusammenstoß mit einem Molekül des obersten Flächengitters eine positive ξ-Komponente bekommen, nur einmal angestoßen sind, daß alle anderen Moleküle aber unendlich viele Zusammenstöße mit Molekülen des festen Körpers erfahren haben, ehe sie in den freien Gasraum zurückkehren. Wir hatten früher bereits gefunden, daß von n auffallenden Molekülen $\nu \cdot n$ in die Gruppe der *einmal*, $(1 - \nu)n$ aber in die Gruppe der *unendlich oft* angestoßenen Moleküle geworfen werden, wobei ν eine Funktion von m, m^* und α war (vgl. I, 13). Wir haben wie oben wieder drei Molekülgruppen in unmittelbarer Nähe der Wand zu unterscheiden. Ihre Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen sind

$$
(3)\quad \begin{cases} F(\xi,\eta,\zeta,p_1\dots p_n) = A \cdot e^{-B\left\{\frac{m}{2}\left[\xi^2+(\eta-v)^2+\zeta^2\right]+U\right\}} \\ \qquad\qquad \cdot\left\{\frac{1}{\lambda}+\Phi(\xi,\eta,\zeta,p_1\dots p_n)\frac{\partial u}{\partial x}\right\}, \\ F^*(\xi,\eta,\zeta,p_1\dots p_n) = A^* \cdot e^{-B\left\{\frac{m}{2}\left[\xi^2+(\eta-v^*)^2+\zeta^2\right]+U\right\}}, \\ F'(\xi,\eta,\zeta,p_1\dots p_n) = A' \cdot e^{-B\left\{\frac{m}{2}\left[\xi^2+(\eta-v')^2+\zeta^2\right]+U\right\}}. \end{cases}
$$

Die erste Verteilungsfunktion ist die der auf die Wand zufliegenden Moleküle, die beiden anderen die der sich entfernenden Moleküle. Die Konstanten A, A^*, A' und B sind wie früher gegeben durch die Anzahlen $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{N}^*$, $\mathfrak{N}'$ der in der Raumeinheit zu jeder Gruppe gehörigen Moleküle und durch das für alle Gruppen gleiche mittlere Geschwindigkeitsquadrat h. $\Phi(\xi,\eta,\zeta,p_1\dots p_n)$ ist wiederum eine in ξ ungerade Funktion.

Die sichtbare Geschwindigkeit des Gases in der Nähe der Wand ist

$$\bar{v} = \frac{\mathfrak{N} \cdot v + \mathfrak{N}^* v^* + \mathfrak{N}' v'}{\mathfrak{N} + \mathfrak{N}^* + \mathfrak{N}'},$$

also die Gleichung

$$v^* - \bar{v} = \frac{1}{N}(\mathfrak{N} v^* + \mathfrak{N}' v^* - \mathfrak{N} v - \mathfrak{N}' v'). \tag{4}$$

Nun ist, da thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt wurde, nach I (20′)

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}' &= \nu \mathfrak{N}, \\ \mathfrak{N}^* &= (1 - \nu)\mathfrak{N}, \\ \mathfrak{N} &= \frac{N}{2} \end{aligned}$$

und somit

$$\left\{ \begin{aligned} v^* - \bar{v} &= \frac{1}{N}(\mathfrak{N} + \alpha' \mathfrak{N}')(v^* - v) \\ &= \frac{1}{2}(1 + \alpha \cdot \nu)(v^* - v). \end{aligned} \right. \tag{5}$$

Es handelt sich jetzt nur darum, die sichtbare Geschwindigkeit v der auf den festen Körper zufliegenden Moleküle durch bekannte Größen auszudrücken.

Die Bedingung des stationären Zustandes verlangt, daß die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit jeder Ebene $x = \text{const.}$ hindurchwandernde Bewegungsgröße konstant ist. In Zeichen heißt das:

$$\int_{\xi<0} \xi \cdot m \eta F d\xi \dots dp_n + \int_{\xi>0} \xi \cdot m \cdot \eta (F^* + F') d\xi \dots dp_n = \int_{-\infty<\xi<+\infty} \xi \cdot m \eta F d\xi \dots dp_n = -\mu \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}$$

wenn μ der „Reibungskoeffizient“ ist. Führt man die Integration aus, so erhält man

$$m \cdot \sqrt{\frac{h}{6\pi}} \left\{ -v \mathfrak{N} + v^* \mathfrak{N}^* + v \mathfrak{N}' \right\} = -\frac{\mu}{2} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}$$

und das ist nach (1)

$$m \cdot (1 - \alpha \nu)(v^* - v) \frac{N}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\mu}{2} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}. \tag{6}$$

Setzt man hieraus $v^* - v$ in den für die Gleitung $v^* - \bar{v}$ gefundenen Ausdruck (5) ein, so wird

$$v^* - v = \delta \cdot \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}$$

wenn

$$\delta = \frac{\sqrt{2\pi}}{N\sqrt{k m T}} \frac{1 + \alpha' \nu}{1 - \alpha' \nu} \frac{\mu}{2}$$

$$= \frac{\sqrt{2\pi}}{p} \frac{1 + \alpha' \nu}{1 - \alpha' \nu} \frac{\mu}{2} \sqrt{\frac{R T}{M}} \tag{7}$$

ist. Darin bedeutet p den Druck, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht, R die Gaskonstante, μ den Koeffizienten der inneren Reibung, und es ist

$$\alpha' \nu = \frac{m}{m + m^*} \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma^*}{2}\right)^2 \left\{\frac{m^* - m}{2 m^*} + \ln\left(\frac{4\sigma}{\sigma + \sigma^*}\right)\right\}.$$

Dieses Resultat zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem für den Temperatursprung gefundenen Ergebnis. Wie der Temperatursprung, so ist auch die Gleitung direkt proportional dem Temperaturgefälle, aber umgekehrt proportional dem Druck, ein Gesetz, das die Erfahrung bestätigt hat. Der wesentliche qualitative Unterschied zwischen der Größe des Temperatursprunges und der Gleitung liegt in den Faktoren $1 + \alpha \nu / 1 - \alpha \nu$ und $1 + \alpha' \nu / 1 - \alpha' \nu$ und insbesondere in α und α'. Wie bereits erwähnt, zeigen α und α' Veränderungen von m/m^* gegenüber ein ganz verschiedenes Verhalten. Während α nur Werte zwischen 1 und $^1/_2$ annimmt, liegt α' stets zwischen 0 und $^1/_2$, und wenn α wächst, fällt α'. Beide Funktionen nehmen für $m = m^*$ den Wert $^1/_2$ an.

Die Ansicht Smoluchowskis, daß die in seiner Annahme für die von der Wand zurückgeworfenen Moleküle auftretende Konstante β bzw. f identisch sein müsse mit der in dem entsprechenden Gleitungsansatz auftretenden, steht also mit unseren Resultaten im schärfsten Widerspruch; und zwar ist sie um so unrichtiger, je kleiner m/m^* ist, oder anders ausgedrückt, je mehr das Molekulargewicht des Gases von dem des festen Körpers abweicht.

Es wird damit auch verständlich, daß die Beziehung $\delta/\gamma = 8/15$, die die Smoluchowskische Ansicht als richtig voraussetzt, sich für Wasserstoff als durchaus unrichtig erwiesen hat, während sie für Luft und Kohlensäure an einer Nickelwand innerhalb der Beobachtungsfehler Gültigkeit hatte.

Sehen wir also zu, ob die obige Theorie imstande ist, die von Timiriazeff[1]) beobachteten Zahlenwerte der Gleitung zu erklären! Timiriazeff untersucht die Gleitung von Wasserstoff, Luft und Kohlensäure an einer Nickelwand und vergleicht seine Resultate mit den für dieselben Gase an derselben Wand ausgeführten Temperatursprungmessungen Lasareffs. Nehmen wir an, daß die Nickelwand Timiriazeffs ebenso beschaffen war, wie die Lasareffs, und benutzen wir demgemäß die oben für die drei Gase gefundenen ν, so ergeben sich die in der Tabelle angegebenen Zahlen für $\delta \cdot p$.

	$\mu \cdot 10^4$	$\delta \cdot p$ ber.	δp beob. (Timiriazeff)
Wasserstoff . .	0,9	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	1,1 bis $1{,}4 \cdot 10^{-5}$
Luft	1,8	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,8 bis $1{,}1 \cdot 10^{-5}$
Kohlensäure . .	1,5	$0{,}6 \cdot 10^{-5}$	0,5 bis $0{,}6 \cdot 10^{-5}$

Der Druck ist in Atmosphären gemessen, δ in cm, μ in C.G.S-Einheiten.

Man sieht, es besteht für alle Gase, auch für Wasserstoff eine vollkommene Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung. Man darf daraus schließen, daß auch das Wasserstoffexperiment Timiriazeffs, das Timiriazeff selbst verwerfen zu müssen glaubt, weil es mit der alten Theorie im Widerspruch steht, durchaus einwandfrei ist.

Wie steht es nun mit dem Verhältnis δ/γ, das nach der alten Theorie gleich $8/15$ sein sollte? Aus (7) und (I, 22) folgt

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{n+4}{2} \frac{R}{M} \frac{M}{\varkappa} \frac{\frac{1+a'\nu}{1-a'\nu}}{\frac{1+a\nu}{1-a\nu}}.$$

Es leuchtet ohne weiteres ein, eine derartig einfache Beziehung zwischen dem Temperatursprung und der Gleitung, wie sie die alte Theorie vermutet, besteht nicht.

Das Verhältnis δ/γ hat nach unserer Theorie für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff an einer Nickelwand die Werte

$$\frac{8}{13}, \quad \frac{8}{13}, \quad \frac{8}{80},$$

wie die Erfahrung auch bestätigt hat.

1) A. Timiriazeff, Ann. d. Phys. **40.** 1913. Die Werte von $\delta \cdot p$ werden von je zwei Messungen der Größe G geliefert.

III. Molekulare Wärmeleitung in stark verdünnten Gasen.

Zur theoretischen Behandlung des Temperatursprunges und der Gleitung hatten wir nur einen solchen Verdünnungsgrad für das Gas zugelassen, daß noch von *einer* Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Moleküle im Innern des Gases geredet werden konnte. Das ist nicht mehr der Fall bei sehr starken Verdünnungen, wenn nämlich die Zusammenstöße der Moleküle untereinander gegenüber den Zusammenstößen mit Molekülen des festen Körpers vernachlässigt werden können. In diesem Falle ist der Temperaturverlauf von der einen zur anderen Wand gänzlich unstetig, im Innern des Gases herrscht überall die gleiche Temperatur und von eine Geschwindigkeitsverteilungsfunktion im früheren Sinne kann keine Rede sein.

Knudsen[1]) nimmt zur Berechnung der molekularen Wärmeleitung in stark verdünnten Gasen für die in jeder der beiden Richtungen von Platte zu Platte sich bewegenden Moleküle eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung an. Das ist jedoch bei der Vorstellung, die wir uns von dem festen Körper gebildet haben, nicht angängig, auch nicht einmal als Näherung. Wir haben vielmehr in jeder der beiden Richtungen unendlich viele Molekülgruppen mit lauter verschiedenen mittleren Geschwindigkeiten zu unterscheiden. Die Geschwindigkeitsverteilung jeder einzelnen dieser Gruppen werden wir als eine Maxwellsche erkennen.

Betrachten wir alle in der Richtung von Platte I nach Platte II fliegenden Moleküle! Ein Teil kommt aus dem Innern der Wand I oder hat wenigstens soviele Zusammenstöße mit Molekülen jener Wand erfahren, daß er eine der Temperatur von I entsprechende mittlere Geschwindigkeit besitzt und eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung aufweist. Der Rest hat nur einen Zusammenstoß mit einem Molekül der Wand I erlitten. Ein gewisser Bruchteil dieses Restes hatte vor dem Auffliegen auf die Wand I eine der Temperatur der Wand II entsprechende mittlere Geschwindigkeit mit Maxwellscher Verteilung, da er aus dem Innern von II kam. Nach einmaligem Zusammenstoß mit einem Molekül von I haben diese

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34.** 1911.

Moleküle demnach eine mittlere kinetische Energie, wie sie aus (18) von Abschnitt I folgt. Durch die gleiche Überlegung können wir so die mittleren Geschwindigkeitsquadrate aller von I nach II und in umgekehrter Richtung wandernden Gasmolekülgruppen bestimmen. Bezeichnen wir die mittleren Geschwindigkeitsquadrate der von I fortfliegenden Gruppen mit $h_{11}, h_{12}, \ldots$ und die der von II fortfliegenden mit $h_{21}, h_{22}, \ldots$, so liefert die obige Überlegung:

$$(1)\qquad \begin{cases} h_{11} = h_{\mathrm{I}}, \\ h_{12} = h_{\mathrm{I}} - \alpha(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}), \\ h_{13} = h_{\mathrm{I}} - \alpha(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}) + \alpha^2(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}), \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ h_{1n} = h_{\mathrm{I}} - \alpha(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}) + \ldots (-\alpha)^{n-1}(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}), \end{cases}$$

und entsprechend

$$h_{21} = h_{\mathrm{II}},$$
$$\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot$$
$$h_{2n} = h_{\mathrm{II}} + (h_{\mathrm{II}} - h_{\mathrm{I}}) \cdot \sum_{2}^{n} i\,(-\alpha)^{i-1}.$$

Darin ist

$$\alpha = \frac{m^2 + m^{*2}}{(m + m^*)^2},$$

und

$$h_{\mathrm{I}} = \frac{3k}{m} T_{\mathrm{I}}, \quad h_{\mathrm{II}} = \frac{3k}{m} T_{\mathrm{II}}.$$

Jede einzelne Molekülgruppe hat eine Geschwindigkeitsverteilung

$$F_{i\varkappa} = A_{i\varkappa} \cdot e^{-B_{i\varkappa}\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right]},$$

worin die Konstanten $A_{i\varkappa} = B_{i\varkappa}$ wieder wie früher bestimmt sind durch die Zahlen der zu den einzelnen Gruppen gehörenden Moleküle in der Raumeinheit $\mathfrak{N}_{i\varkappa}$, und den mittleren Geschwindigkeitsquadraten $h_{i\varkappa}$.

Die in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit von der einen Platte auf die andere übertragene Energiemenge ist

$$E = \int_{\xi<0} \xi \cdot \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)(F_{11} + F_{12} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n$$
$$+ \int_{\xi>0} \xi \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)(F_{21} + F_{22} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n.$$

Die Auswertung der Integrale liefert

$$(2)\qquad \left\{ E = \frac{m\left(2+\frac{n}{2}\right)}{3^{3/2}\sqrt{2\pi}} \cdot \left\{ (\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{3/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{3/2} + \ldots) - (\mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{3/2} + \mathfrak{N}_{22}\, h_{22}^{3/2} + \ldots) \right\} \cdot \right.$$

Die Bedingung für die Ruhe des Gases lautet:

$$\int_{\xi<0} \xi \cdot (F_{11} + F_{12} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n = \int_{\xi>0} \xi (F_{21} + F_{22} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n,$$

und das wird

$$(3)\qquad \mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{3/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{3/2} + \ldots = \mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{3/2} + \mathfrak{N}_{22}\, h_{22}^{3/2} + \ldots$$

Bedenkt man nun, daß von allen auf die Wand I zufliegenden Molekülen der Bruchteil $1-\nu$ unendlich viele Zusammenstöße an der Wand erfährt, daß ferner von dem Rest ν wiederum der Bruchteil $1-\nu$ unendlich viele Zusammenstöße an der Wand II erfahren hatte, ehe er auf I zuflog, usw., so erkennt man, daß sich die Bedingung (3) in die n-Bedingungen spalten läßt

$$(3')\qquad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{3/2} = (1-\nu)(\mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{3/2} + \mathfrak{N}_{22}\, h_{22}^{3/2} + \ldots), \\ \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{3/2} = \nu(1-\nu)(\mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{3/2} + \mathfrak{N}_{22}\, h_{22}^{3/2} + \ldots), \\ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{N}_{1n}\, h_{1n}^{3/2} = \nu^{n-1}(1-\nu)(\mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{3/2} + \mathfrak{N}_{22}\, h_{22}^{3/2} + \ldots), \end{array} \right.$$

oder entsprechend

$$\begin{array}{l} \mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{3/2} = (1-\nu)(\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{3/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{3/2} + \ldots), \\ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{N}_{2n}\, h_{2n}^{3/2} = \nu^{n-1}(1-\nu)(\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{3/2} \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{3/2} + \ldots). \end{array}$$

Führe ich diese Gleichungen in (2) ein, so folgt:

$$E = \frac{m\left(2+\frac{n}{2}\right)}{3^{3/2}\cdot\sqrt{2\pi}} \cdot \left\{ (1-\nu)(\mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{3/2} + \mathfrak{N}_{22}\, h_{22}^{3/2} + \ldots) \cdot (h_{11} + \nu\, h_{12} + \nu^2 \cdot h_{13} + \ldots) - (1-\nu)(\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{3/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{3/2} + \ldots) \cdot (h_{21} + \nu\, h_{22} + \nu^2\, h_{23} + \ldots) \right\}.$$

Nun ist nach (1)

$$h_{1i} + \nu h_{12} + \nu^2 h_{13} + \ldots = \frac{1}{1-\nu}\left\{h_{\mathrm{I}} + (h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}) \sum_{1}^{\infty} (-\alpha\nu)^n\right\}$$

$$= \frac{1}{1-\nu}\left\{h_{\mathrm{I}} - \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu}(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}})\right\},$$

und entsprechend

$$h_{21} + \nu h_{22} + \nu^2 h_{23} + \ldots = \frac{1}{1-\nu}\left\{h_{\mathrm{II}} - \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu}(h_{\mathrm{II}} - h_{\mathrm{I}})\right\},$$

da ferner nach (3)

$$\mathfrak{N}_{21}\, h_{21}^{1/2} + \mathfrak{N}_{22}\, h_{22}^{1/2} + \ldots = \mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{1/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{1/2} + \ldots$$

ist, so wird

$$E = -\frac{m\left(2+\frac{n}{2}\right)}{3^{3/2}\sqrt{2\pi}}(\mathfrak{N}_{11}\cdot h_{11}^{1/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{1/2} + \ldots)$$

$$\cdot\left\{h_{\mathrm{I}} - \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu}(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}) - h_{\mathrm{II}} + \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu}(h_{\mathrm{II}} - h_{\mathrm{I}})\right\}$$

$$= \frac{m\left(2+\frac{n}{2}\right)}{3^{3/2}\sqrt{2\pi}}(\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{1/2} + \ldots)\cdot\frac{1-\alpha\nu}{1+\alpha\nu}(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}).$$

Die Bedeutung des Klammerausdruckes $\mathfrak{N}_{11}\cdot h_{11}^{1/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{1/2} + \ldots$ erkennt man, wenn man schreibt

$$\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{1/2} + \ldots = \frac{\mathfrak{N}_{11}\cdot h_{11}}{h_{11}^{1/2}} + \frac{\mathfrak{N}_{12}\, h_{12}}{h_{12}^{1/2}} + \ldots$$

$$= \frac{\mathfrak{N}_{21}\, h_{21}}{h_{21}^{1/2}} + \frac{\mathfrak{N}_{22}\, h_{22}}{h_{22}^{1/2}} + \ldots$$

Zwischen dem Druck p und m, N, h besteht bekanntlich die Beziehung $p = \frac{1}{3} m N h$; es ist also $N\cdot h = 3/m\cdot p$ und damit

$$\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{1/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{1/2} + \ldots = \frac{3}{m}\left\{\frac{p_{11}}{h_{11}^{1/2}} + \frac{p_{12}}{h_{11}^{1/2}} + \ldots\right\}.$$

Berücksichtigen wir schließlich, daß wir für die Praxis die Unterschiede der $h_{i\varkappa}$ gegenüber den absoluten Beträgen als klein voraussetzen dürfen (die h sind proportional den absoluten Temperaturen der einzelnen Gruppen) und setzen wir dementsprechend als Näherung $h_{11} = h_{12} = \ldots = h = \sqrt{3kT}$, wenn wir mit T die Temperatur des Gases bezeichnen, so ist

$$\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{1/2} + \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{1/2} + \ldots = \frac{3}{m\sqrt{3kT}}(p_{11} + p_{12} + \ldots).$$

Nun ist der Druck eines Gases p gleich der Summe der Partialdrucke. Es ist also

$$\mathfrak{N}_{11}\, h_{11}^{\frac{1}{2}} = \mathfrak{N}_{12}\, h_{12}^{\frac{1}{2}} \ldots = \frac{3}{m\sqrt{3\,k\,T}} \cdot p\,.$$

Benutzt man das und ersetzt man noch die Plancksche Konstante k durch ihren Wert $m \cdot R/M$, so ergibt sich schließlich für die in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit zwischen den beiden Platten übergeführte Energiemenge

$$E = \frac{1-\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \cdot \frac{n+4}{2\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{R}{M\,T}} \cdot p \cdot (T_{\mathrm{I}} - T_{\mathrm{II}}). \tag{4}$$

Knudsen hat für die molekulare Wärmeleitung zwischen zwei festen Wänden Messungen angestellt. Er beobachtet jedoch nicht die übergeführte Wärmemenge E, sondern $\Delta E/\Delta p\,\Delta T$. Er nennt diese Größe das „scheinbare molekulare Wärmeleitungsvermögen“ ε_{11}. Nach Formel (4) ist

$$\varepsilon_{11} = \frac{1-\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \frac{n+4}{2\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{R}{M\,T}}\,. \tag{5}$$

Das wahre molekulare Wärmeleitungsvermögen ε im Knudsenschen Sinne bekommt man, wenn man „absolut rauhe“ Wände benutzt, das sind Wände, die alle auffliegenden Moleküle mit einer ihrer eigenen Temperatur entsprechenden mittleren Geschwindigkeit zurückwerfen. Für solche Wände ist nach unserer Auffassung $\nu = 0$, und es wird

$$\varepsilon = \frac{n+4}{2\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{R}{M\,T}}\,. \tag{6}$$

Diese Formel liefert bei $T = 273^0$

für Wasserstoff . . . . $\varepsilon = 11{,}1 \cdot 10^{-6}$ cal,
für Sauerstoff . . . . $\varepsilon = 2{,}78 \cdot 10^{-6}$ cal,
für Kohlensäure . . . $\varepsilon = 3{,}15 \cdot 10^{-6}$ cal.

Für Wasserstoff hat Knudsen das ε durch direkte Messungen bestimmt und genau die obige Zahl $11{,}1 \cdot 10^{-6}$ cal erhalten. Für Sauerstoff und Kohlensäure hat Knudsen keine direkten Messungen angestellt; seine Beobachtungen unter Benutzung stark platinierter Wände (vgl. Tab. III) lassen aber erkennen, daß die sich aus der Theorie ergebenden Zahlenwerte mit großer Annäherung richtig sein müssen.

Die „scheinbare“ molekulare Wärmeleitfähigkeit ε_{rR} des Gases zwischen zwei konzentrischen Zylindern beobachtet

Knudsen bei drei verschiedenartigen Wänden; einmal benutzt er „blankes“ Platin, ein zweites Mal „schwach platiniertes“ Platin und ein drittes Mal „stark platiniertes“ Platin. Je nach der Stärke der Platinierung ist der Abstand a der Wandmoleküle in der Oberfläche mehr oder weniger groß. Unter Benutzung der bekannten Werte von m, m^*, σ und σ^* ist das a für jede der Wände aus einer Messung ermittelt, und es ist dann die scheinbare Wärmeleitfähigkeit für die beiden anderen von Knudsen benutzten Gase aus (5) berechnet.

Tabelle I.

	ε_{rR} ber.	ε_{rR} beob. (Knudsen)
Wasserstoff	$(3{,}4 \cdot 10^{-6}$ cal)	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$ cal
Sauerstoff	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
Kohlensäure . . .	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$

Tabelle II.

	ε_{rR} ber.	ε_{rR} beob. (Knudsen)
Wasserstoff	$(5{,}1 \cdot 10^{-6}$ cal)	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$ cal
Sauerstoff	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
Kohlensäure . . .	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$

Tabelle III.

	ε_{rR} ber.	ε_{rR} beob. (Knudsen)
Wasserstoff	$(6{,}2 \cdot 10^{-6}$ cal)	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$ cal
Sauerstoff	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
Kohlensäure . . .	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$

Zur Berechnung von ε_{rR} ist das Verfahren zugrunde gelegt, das Knudsen zur Berechnung seines Akkommodationskoeffizienten in erster Näherung benutzt $\varepsilon_{rR} = (1 - \alpha\nu)\varepsilon$. Die Voraussetzungen, die Knudsen zur zweiten Näherungberechnung des Akkommodationskoeffizienten macht, entsprechen nicht den Resultaten der obigen Theorie. Knudsen schließt nämlich, weil der Akkommodationskoeffizient von Wasserstoff gegenüber Platin und Glas gleich ist, könne man diese Gleichheit auch für Sauerstoff und Kohlensäure einer Platin- und Glaswand gegenüber annehmen. Das ist jedoch schon wegen des großen

Unterschiedes in den Molekulargewichten von Platin und gewöhnlichem Glas sehr unwahrscheinlich. Bei Wasserstoff kann dieser Umstand wegen seines außerordentlich geringen Molekulargewichtes praktisch in Wegfall kommen, bei Sauerstoff und Kohlensäure aber sicher nicht. Da Knudsen die Art des Glases, das er verwendet, nicht angibt, konnte hier die Umrechnung nicht durchgeführt werden.

IV. Innere Reibung in stark verdünnten Gasen.

In derselben Weise, wie die Wärmeleitung in stark verdünnten Gasen behandelt wurde, läßt sich auch die innere Reibung theoretisch erledigen. Die Verdünnung des Gases soll wiederum so weit getrieben sein, daß die Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander gegenüber den Zusammenstößen mit Molekülen der festen Wände vernachlässigt werden können. Wir haben dann wieder wie in III mit unendlich viele Molekülgruppen in jeder der beiden Richtungen von Platte zu Platte zu rechnen.

Die innere Reibung ist definiert als die in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit von der einen auf die andere Platte übertragene Bewegungsgröße. Diese ist, wenn wir die Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen aller von der Platte I nach Platte II wandernden Molekülgruppen bezüglich mit F_{11}, F_{12}, ... und die der sich in entgegengesetzter Richtung bewegenden Gruppen mit F_{21}, F_{22}, ... bezeichnen

$$(1)\qquad \begin{cases} G = \int\limits_{\xi<0} \xi \cdot m\, \eta (F_{11} + F_{12} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n \\ \quad + \int\limits_{\xi>0} \xi \cdot m\, \eta (F_{21} + F_{22} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n . \end{cases}$$

Es ist

$$F_{i\varkappa} = A_{i\varkappa} \cdot e^{-B\left\{\frac{m}{2}\left[\xi^2 + \left(\eta - v_{i\varkappa}\right)^2 + \zeta^2\right] + U\right\}}$$

worin die Konstanten $A_{i\varkappa}$ und B wie oben durch die Zahlen der zu jeder Gruppe gehörenden Moleküle in der Einheit, $\mathfrak{N}_{i\varkappa}$, und durch die Temperatur gegeben sind.

Ganz analoge Betrachtungen, wie unter III zur Bestimmung der $\mathfrak{N}_{i\varkappa}$ und $h_{i\varkappa}$ angestellt wurden, liefern unter

Verwertung der unter II gefundenen Resultate für die $\mathfrak{N}_{ix}$ und für die sichtbaren Geschwindigkeiten der einzelnen Molekülgruppen, v_{ix}, die Ausdrücke

(2)

ik	$\mathfrak{N}_{ik}$	v_{ik}
1,1	$(1-\nu)\frac{N}{2}$	v_{I}
1,2	$\nu(1-\nu)\frac{N}{2}$	$v_{\mathrm{I}} - \alpha(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})$
1,3	$\nu^2(1-\nu)\frac{N}{2}$	$v_{\mathrm{I}} - \alpha(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}}) + \alpha^2(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})$
2,1	$(1-\nu)\frac{N}{2}$	v_{II}
2,2	$\nu(1-\nu)\frac{N}{2}$	$v_{\mathrm{II}} + \alpha(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})$
2,3	$\nu^2(1-\nu)\frac{N}{2}$	$v_{\mathrm{II}} + \alpha(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}}) - \alpha^2(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})$

Die Ausführung der Integration in (1) liefert

$$G = m\sqrt{\frac{h}{6\pi}}\left\{-(\mathfrak{N}_{11}\cdot v_{11} + \mathfrak{N}_{12}\cdot v_{12} + \ldots) + (\mathfrak{N}_{21}\, v_{21} + \mathfrak{N}_{22}\, v_{22} + \ldots)\right\}.$$

Wegen (2) ist nun der erste Klammerausdruck

$$\sum \mathfrak{N}_{1n}\, v_{1n} = v_{\mathrm{I}} - \frac{\alpha'\nu}{1+\alpha'\nu}(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})\frac{N}{2}$$

und der zweite

$$\sum \mathfrak{N}_{2n}\, v_{2n} = v_{\mathrm{II}} - \frac{\alpha'\nu}{1+\alpha'\nu}(v_{\mathrm{II}} - v_{\mathrm{I}}).$$

Somit wird

$$G = \frac{mN}{2}\sqrt{\frac{h}{6\pi}}(v_{\mathrm{II}} - v_{\mathrm{I}})\frac{1-\alpha'\nu}{1+\alpha'\nu}$$

und wenn man schließlich noch statt N und h den Druck p und die Temperatur T einführt

$$G = \frac{p}{\sqrt{2\pi}}\frac{1-\alpha'\nu}{1+\alpha'\nu}\sqrt{\frac{M}{RT}}(v_{\mathrm{II}} - v_{\mathrm{I}}).$$

Darin ist p der Druck, T die Temperatur, M das Molekulargewicht, R die Gaskonstante und

$$\alpha' v = \frac{m}{m + m^*} \cdot \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \left\{\frac{m^* - m}{2 m^*} + \ln\left(\frac{4a}{\sigma + \sigma^*}\right)\right\}.$$

Die gefundene Formel geht, wenn man $\alpha' v$ durch die phänomenologische Konstante $(1—f)$ von Smoluchowski ersetzt, in die auf anderem Wege gefundene alte Formel über, die Timiriazeff nachgeprüft und bestätigt gefunden hat.

Was bereits für die Berechnung des Temperatursprunges bemerkt wurde, gilt in gleicher Weise für die Berechnung der Gleitung, der molekularen Wärmeleitung und inneren Reibung. Alle Rechnungen lassen sich auch ohne die vereinfachende Rechnungsannahme p. 10 durchführen. Es tritt dann nur in allen Resultaten an Stelle des Produktes $\alpha \cdot v$ bzw. $\alpha' \cdot v$ der Ausdruck

$$\frac{\sum \alpha^n \cdot n^{(n)}}{\sum n^{(n)}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sum \alpha'^n \cdot n^{(n)}}{\sum n^{(n)}}.$$

Für die Praxis ist jedoch eine derartige Annahme, wie sie gemacht wurde, nötig, da es schwerlich gelingen dürfte, alle $n^{(n)}$ zu bestimmen.

Zum Schluß sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Hilbert, für die Anregung zu dieser Arbeit herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Bernhard Baule, Sohn des Professors an der Königlichen Forstakademie Münden Geh. Reg.-Rat Dr. A. Baule, bin am 4. Mai 1891 in Hann.-Münden geboren. Von Ostern 1897 bis Ostern 1909 besuchte ich in meiner Vaterstadt die Vorschule und das Gymnasium, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Sommersemester 1909 studierte ich an der Universität Kiel, im Wintersemester 1909/10 und Sommersemester 1910 an der Universität München und seit Herbst 1910 an der Universität Göttingen. Im Sommer 1913 bestand ich vor der Königl. Wissenschaftl. Prüfungskommission die Staatsprüfung in Reiner Mathematik, Angewandter Mathematik und Physik für die erste Stufe.